

文章编号: 1001-4888(2023)04-0435-11

综述: 聚合收缩与收缩应力测试方法研究进展*

姚嘉琦, 王琨, 王正直

(武汉大学 土木建筑工程学院工程力学系, 湖北武汉 430072)

摘要: 光聚合是材料固化和加工的一种常见方式, 其凭借反应迅速、时间空间可控、经济环保等优点, 在工业生产领域有着广泛的应用。然而, 在实际使用中, 材料的本征聚合收缩受到周围刚性基质的约束, 在材料内部以及材料与基质界面处会产生不利的聚合收缩应力, 从而严重影响材料的使用寿命。因此, 如何准确测量材料的本征聚合收缩及受约束下的收缩应力, 实现对聚合收缩应力的主动控制, 是提高光聚合材料服役质量和寿命的关键所在。本文首先介绍了材料聚合收缩与收缩应力产生和发展的机理; 然后详细综述了国内外聚合收缩与收缩应力的测量方法, 并重点介绍了集悬臂梁、近红外光谱和热电偶于一体的光聚合动态多参量耦合测试平台, 利用该平台可以实现对聚合收缩、收缩应力和温度的简便一体化测量; 最后对改善聚合收缩与收缩应力的测试方法进行展望, 以便为相关的理论研究和实验设计提供参考。

关键词: 光聚合反应; 聚合收缩; 收缩应力; 测量方法

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-22-273

0 引言

光聚合(或光固化)技术作为材料固化加工的常用方法, 被广泛应用于科学研究和工业生产中。光聚合就是在特定波长范围内的光照作用下, 光引发剂被分解为活性基团, 引发液态的单体或低聚物进行链式聚合反应, 形成固态高分子产物的过程^[1-2]。由于光聚合技术具有许多传统聚合与材料固化工艺无法比拟的优点^[3], 如反应迅速(几秒至几十秒)、时间和空间可控、经济节能、环境友好等, 其在表面涂层^[4-5]、胶黏剂^[6]、3D 打印^[7-8]、微纳制造^[9]、牙齿修复^[10-11]等领域都有应用(图 1)^[12]。

光聚合反应的动态过程在本质上是体系的聚合转化度(即转化为高分子链的单体数占未反应时总单体数的比例)实时增加并最终趋于饱和的过程(图 2(a))^[13], 是一种液态向固态转化的光固化过程。在分子层面上, 这一过程对应着单体-单体分子间由物理范德华力结合逐渐转变为化学共价键结合(图 2(b))。结合方式的改变, 导致分子间距的减小和分子间更加紧密的排布(图 2(b)), 宏观上表现为材料的体积收缩(图 2(c))^[14]。例如, 在牙齿修复领域, 常见修复树脂在固化后的体积收缩率为 1.5%~6%^[15]; 在涂层领域, 光固化后涂层材料基于黏附的基质在厚度方向产生一定程度的屈曲。

在实际应用中, 光固化材料通常需要与外界基质紧密结合(如涂层与基底的结合、修复树脂与残余牙体的结合等), 材料的本征聚合收缩受到外界刚性基质的约束, 材料内部和材料与基质界面处会产生不利的聚合收缩应力(图 2(d)~(f))^[16]。如果收缩应力过大, 超出材料与基质的黏结强度, 便会造成界面的破坏(图 2(d)), 影响材料的正常使用。聚合收缩应力影响光固化材料的性能在应用实践中有很多体现, 例如, 涂层材料产生的收缩应力会造成涂层的卷曲、开裂、脱黏和分层, 降低涂层的使用质量(图 2

* 收稿日期: 2022-11-03; 修回日期: 2022-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(12272276, 11972264); 广东省自然科学基金(2021A1515010237)

通信作者: 王正直(1986-), 男, 副教授, 博士生导师。主要研究领域: 实验固体力学。Email: zhengzhi.wang@whu.edu.cn

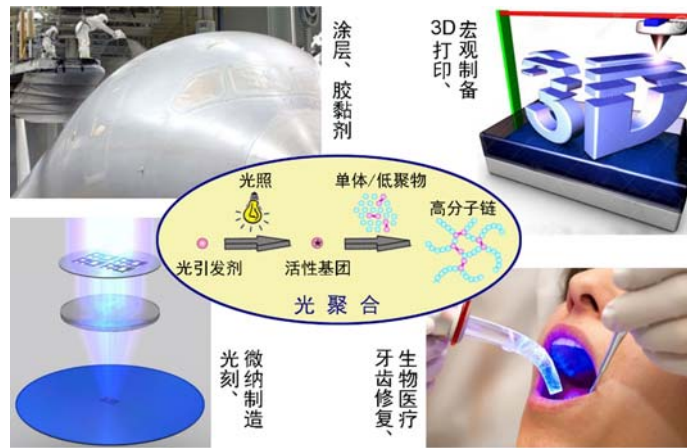


图1 光聚合反应过程示意图及光聚合技术在表面涂层、3D打印、微纳制造、牙齿修复等领域的典型应用

Fig. 1 Schematic diagram of the photopolymerization process and typical applications in the fields of surface coating, 3D printing, micro and nano manufacturing, dental restoration, etc

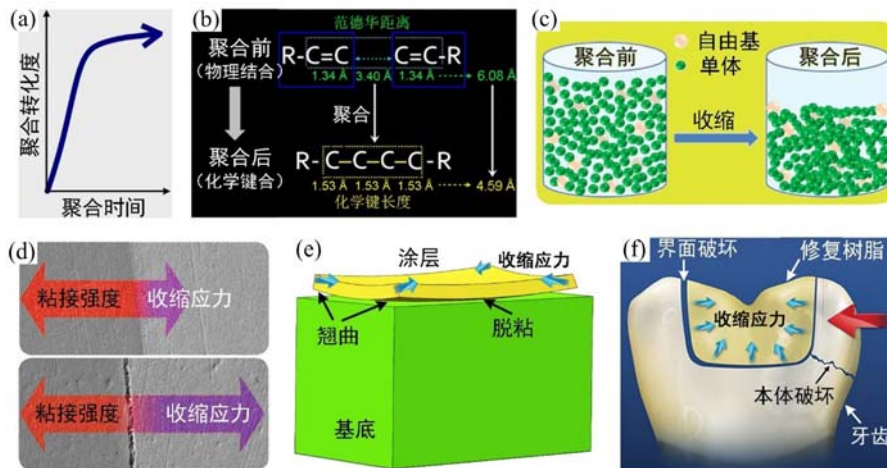


图2 聚合收缩与收缩应力的产生机制及其在代表性应用中的不利影响。

- (a) 典型聚合动态曲线; (b) 光聚合反应的分子机理; (c) 材料在聚合后的体积收缩;
 (d) 过大收缩应力造成界面破坏; (e) 涂层与基底界面的破坏;
 (f) 修复体与牙体界面的破坏或残余牙体的变形甚至断裂

Fig. 2 Mechanisms for the generation of polymerization shrinkage and shrinkage stress, and their adverse effects in representative applications

- (a) real-time evolution of the degree of conversion curves; (b) the molecular mechanism of the polymerization reaction;
 (c) volume shrinkage of the material after polymerization; (d) interface damage caused by excessive shrinkage stress;
 (e) the coating and substrate interface damage due to polymerization shrinkage stress;

(f) disruption of the restoration and dental interface, or deformation and fracture of the residual dentition

(e))^[17]; 微纳制造过程中的材料收缩及收缩应力会显著降低制造的精度和功能^[18]; 牙齿修复过程中产生的高收缩应力^[19]会造成修复体和牙体界面裂隙甚至牙齿本身的断裂(图 2(f))^[20-21], 使得光固化牙齿修复树脂的平均服役寿命仅为 6~7 年^[22], 等等。因此, 研究聚合收缩与收缩应力是提高光聚合材料服役质量和寿命的关键所在, 对光聚合技术在各行各业的实际应用具有重要的科学与经济价值。

对聚合收缩与收缩应力的测试方法研究一直是光聚合基础与应用相关领域的热门研究课题^[13-22], 国内外力学、高分子科学、口腔医学等领域的众多学者相继发展了多种聚合收缩及收缩应力的测量方法^[23-29]。目前研究的重点聚焦在如何准确测量材料的本征聚合收缩及受约束下的收缩应力, 进而揭示收缩应力的发展与聚合动态过程中各因素间的定量影响关系, 实现对聚合收缩应力的主动控制^[30]。

本文首先详细综述国内外研究人员近年来发展的直接或间接测量材料聚合收缩和收缩应力的方

法;然后针对目前已有测试方法的不足,重点介绍本文作者搭建的集悬臂梁、近红外光谱和热电偶于一体的光聚合动态多参量耦合测试平台,利用该平台可以实现对快速聚合过程中收缩应力、聚合动态和温度的实时耦合测试;最后探讨了改善聚合收缩与收缩应力测试在理论研究和实验设计等方面的前景以及未来的发展方向。

1 聚合收缩的测量

研究人员最早采用直接测量方法测试材料的聚合收缩,如水银膨胀计法、水膨胀计法、比重法、阿基米德法等^[31],通过将未固化的样品浸入水域或水银中,记录聚合过程中液面的变化确定材料在聚合前后的体积变化,进而获得材料的聚合收缩。这些直接方法对测试样品的温度控制要求极高,微小的温度变化都会对测量结果产生很大影响^[32]。然而,聚合反应的放热和外部能量的输入(如光聚合反应中的光照辐射)都会造成样品温度的不可控变化^[33],使得保持样品温度恒定变得十分困难,因此直接法的测试精度一般不高。

为了减小温度变化对测试结果的影响,学者们发展了位移传感法测量材料的单轴线性收缩。曼彻斯特大学的 Watts 和 Cash^[34]提出了用黏接圆盘法实现对材料聚合收缩的测量(图 3(a)),将未固化的样品放置于载玻片中心,并覆盖柔性薄片,利用线性位移传感器测量样品聚合过程中柔性盖片的偏转,便可得到材料的轴向收缩。然而,柔性薄片容易因样品的收缩而发生偏移,测量结果误差较大。

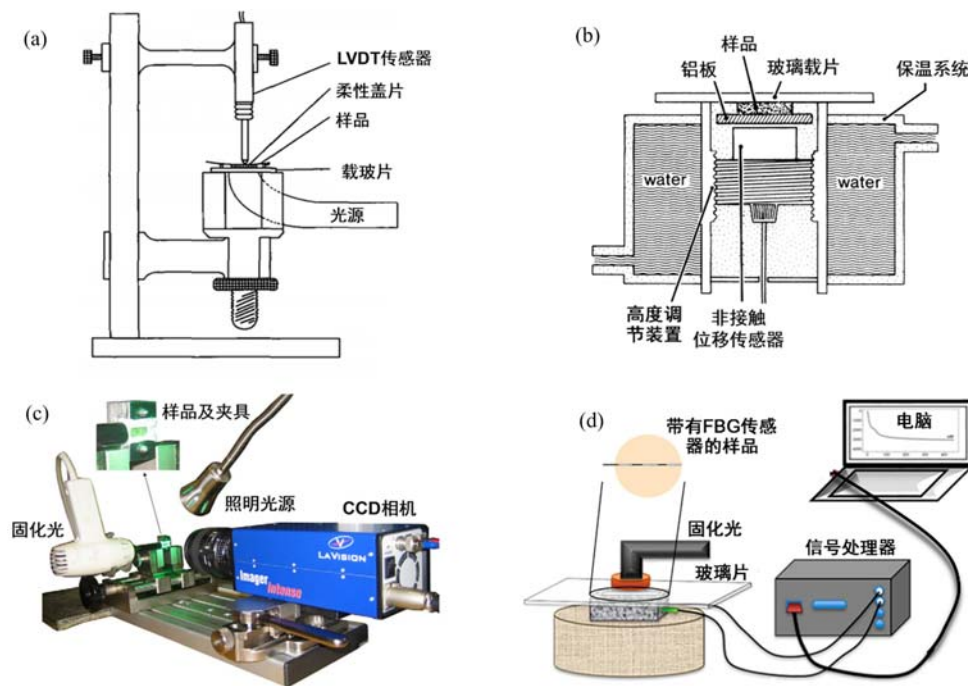


图 3 代表性聚合收缩测量方法原理图:(a)黏接圆盘法^[34];(b)单轴收缩测量法^[35];
(c)数字图像相关法^[40];(d)光纤布拉格光栅(FBG)法^[41]

Fig. 3 Schematic diagrams of representative measurement methods for polymerization shrinkage
(a) bond-disk method^[34]; (b) uniaxial shrinkage measurement method^[35];
(c) digital image correlation method^[40]; (d) fiber bragg grating (FBG) method^[41]

与黏接圆盘法类似,阿姆斯特丹大学的 Feilzer 等^[35]搭建了单轴聚合收缩测量装置(图 3(b)),通过非接触式位移传感器连续测量材料聚合收缩产生的轴向位移,得到薄壁样品的聚合收缩公式:

$$\epsilon = [\Delta h / (h + \Delta h)] \times 100\%$$

式中: ϵ 为样品的聚合收缩; h 为样品高度; Δh 为样品轴向位移。

Feilzer 等^[35]的实验表明,对于薄的样品,在较高的 C 因子(结合表面积与非结合表面积之比)条件下,黏接树脂层的体积收缩只发生在轴向方向,其轴向收缩大于材料的自由线性收缩,并随着 C 因子的

增大而增大。

在位移传感法中,被测样品需要与测试装置或部件相连接(图 3(a)~(b)),这些连接会对样品施加外部约束,一定程度上限制了材料在聚合过程中的自由收缩。为了减小外界约束对测量结果的影响,部分学者提出了非接触式测量方法,基于光学原理连续测量和记录聚合过程中样品外部尺寸和形状的变化,进而获得材料的平均体积收缩。如北京化工大学 Jian 等^[36]发展了反射式激光扫描方法,采用反射式激光扫描系统测量样品的厚度变化以确定材料的聚合收缩;同济大学李斌和杨国标^[37]使用电子散斑干涉法采集树脂收缩过程的散斑干涉条纹图像,由条纹级数计算获得材料聚合收缩;北京大学 Gao 等^[38]搭建了激光测距系统,该系统通过激光三角测量传感器记录样品两端的位移变化,从而得到材料的线性收缩;第四军医大学 Xiong 等^[39]采用三维 CT 扫描成像技术,用 CT 仪器扫描样品得到材料聚合过程的三维模型,通过计算聚合前后的样品体积变化从而得到聚合收缩。然而,上述光学方法的测试样品尺寸范围有限,最大仅可测量毫米量级样品,且测量精度受到液体样品的不稳定性(如样品的流动)的影响,测试过程相对复杂。

为了测量材料聚合收缩应变与样品固化深度的关系并保证测量精度,明尼苏达大学的 Li 等^[40]采用一种非接触式数字图像相关法(图 3(c))测量厘米级样品的聚合收缩,该方法将待测样品放置于不锈钢的长方形槽中,材料和模具间有一层聚四氟乙烯涂层确保材料能够自由收缩;使用 CCD 相机拍摄样品在聚合过程中的系列图像,样品朝向 CCD 相机的表面喷有一层细小的黑漆,在拍摄图像过程中产生不规则形状的斑点,便于图像系统的跟踪,通过软件分析得到样品表面的位移场,最终获得样品表面整体以及局部的收缩应变;进一步分析了样品侧表面应变场,得到材料聚合收缩应变与样品固化深度的关系:随着材料固化深度的增加,样品的聚合收缩逐渐降低。

上述位移传感法和光学测量方法只能用于监测材料表面的聚合收缩,为了研究材料内部的收缩,马里兰大学的 Wang 等^[41]和阿尔伯塔大学的 Romanyk 等^[42]发展了基于光纤布拉格光栅(FBG)传感的测量方法(图 3(d)),将 FBG 传感器嵌入到未固化的圆柱形试样中,在聚合过程中连续记录布拉格波长的变化,通过监测反射波长的变化来确定材料内部的聚合收缩;根据布拉格波长的偏移和演化特性之间的关系,确定布拉格波长偏移的特性,进一步提高聚合收缩的测量精度。与传统位移传感方法相比,FBG 传感方法具有装置体积小、抗电磁干扰、分辨率高等优点。江南大学 Tao 等^[43]采用有限元模拟法结合力学实验建立颗粒填充光固化涂层的内部聚合收缩经验模型,通过模型计算和实验得到空心模型的几何参数与光固化涂层的收缩率之间的经验公式,在理论层面为复合体系的收缩性能调控提供了参考。

尽管以上各种直接和间接测试方法可以有效测量材料的聚合收缩,但各种方法都存在弊端。例如,直接测量方法无法规避测试温度的影响,测量精度较低;黏接圆盘、应变计等基于位移或者力传感的方法只能测量聚合凝胶点(高分子交联网络形成和材料刚度建立的起始点)^[13-14]之后的收缩,无法测量凝胶点前的体积变化,因而不能准确表征材料的完整聚合过程;数字图像相关等光学方法容易受样品流动和外部振动影响,对测试环境和噪声水平要求极高;光纤布拉格光栅法需将传感器嵌入样品内部,嵌入的传感器会改变材料自身的结构和属性,从而影响其本征聚合收缩。此外,现有测量方法大多忽略了材料聚合收缩与聚合转化度这一本质参数间的对应关系,导致测试出的聚合收缩数据与反应动态间缺少机理性的衔接,对材料设计与性能优化的指导意义不大。为此,本文作者^[44]提出了一种基于悬臂系统测量聚合收缩的实验技术和理论模型,该模型基于广义胡克定律,考虑样品与测试仪器的接触约束,建立了材料单轴线性收缩与材料聚合收缩之间的关系;采用分步固化的方法,排除温度应变对材料聚合收缩的影响;进一步建立材料聚合动态与单轴线性收缩间的关系,最终确定了材料的聚合收缩。

2 收缩应力的测试

除了发展聚合收缩的测量方法以外,学者们近年来也致力于开发收缩应力的测试装置,试图研究收缩应力的发展机理,并最终实现对收缩应力的主动控制。现有收缩应力的测试方法大多针对圆柱状样品,假定样品横截面积不变且收缩应力在同一截面下是均匀的,忽略径向收缩和温度热应变导致的应力分布不均匀的情况,将测得的截面平均应力作为材料的聚合收缩应力。然而,由于收缩应力的复杂性及

其与多个内外在因素(如材料本征特性、光照条件、样品尺寸与形状、外界约束程度等)间的错综关联性^[45],目前并没有被学界公认的测量方法,文献中使用不同测试设备得到的结果也不尽相同。

美国国家标准与技术研究院的 Bowen^[46]在1967年使用材料万能试验机测试收缩应力的发展情况,但是万能试验机体积庞大、操作复杂,且其精度无法满足小样品收缩应力的测试需求。为此,Feiler等^[47]搭建了自主设计的小型张力测试系统(图4(a)),该系统将圆柱状样品黏接于两个直径相同且相互平行的钢盘之间,在固化过程中,钢盘两侧连接的两个位移传感器实时检测样品的高度,并通过反馈系统传递给下方位移控制平台,控制电机驱动张力计的位置恒定,进而保持样品高度恒定不变,力传感器实时记录的荷载除以样品的截面面积即为样品的收缩应力。华南理工大学 Luo 等^[48]使用类似的张力测试装置研究了不同方法改性牙科树脂的收缩应力特性。

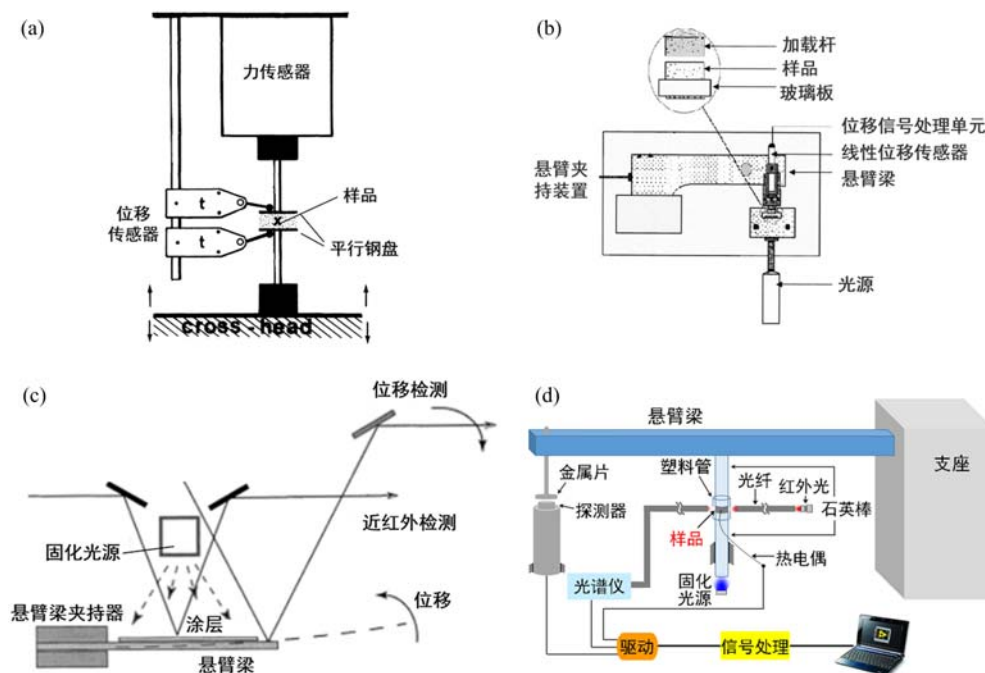


图4 代表性聚合收缩应力测试装置原理图:(a)带有反馈系统的零柔度张力测试装置^[47];
(b)基于悬臂系统的 Bioman 收缩应力测试装置^[49];(c)基于悬臂梁和红外光谱耦合的涂层面内收缩应力测试装置^[51];
(d)本文作者搭建的集成悬臂梁、近红外光谱与热电偶于一体的光聚合动态多参量耦合测试平台^[53]
Fig. 4 Schematic diagrams of representative experimental setup for polymerization shrinkage stress:
(a) zero-compliance tension setup with feedback system^[47]; (b) Bioman shrinkage stress test apparatus based on a cantilever system^[49]; (c) test device for shrinkage stresses within the coating layer based on cantilever beam and coupled infrared spectroscopy^[51]; (d) cantilever beam, NIR spectroscopy and thermocouple in one dynamic multiparameter coupled test platform for photopolymerization^[53]

在使用小型张力测试仪器的过程中发现,对于某些特定的材料,电机驱动的十字头的修正速度并不总是能够匹配快速发展的聚合收缩,因此导致测量结果不准确。另外,样品的聚合收缩被测试装置完全约束住,施加于样品上的约束刚度趋于无穷大(或柔度趋于零),仪器构成一个零柔度张力测试系统。然而,在实际应用中,外界基质对材料的约束刚度是一个有限值,因此小型张力测试系统不能准确评估材料在实际应用中收缩应力的发展。

考虑到约束刚度对测试结果的影响,曼彻斯特大学的 Watts 等^[49]设计了基于悬臂系统的 Bioman 收缩应力测试装置(图4(b)),整个装置固定在不锈钢底板上,在悬臂的自由端安装悬臂式位移传感器,传感器下方连接垂直于称重传感器轴线的圆钢杆,杆和硬质玻璃板之间加入待测样品,从而实现不同黏结比的材料聚合收缩的测量;在材料聚合收缩过程中,通过位移传感器实时监测聚合收缩引起的悬臂梁末端挠度,计算得到材料的收缩应力。科罗拉多大学的 Park 等^[50]对 Bioman 测试装置做出了改进,

通过调节样品位于悬臂梁上的位置来改变装置的约束刚度,测试得到材料在不同约束刚度下的收缩应力发展情况。

上述两种测试装置测量样品厚度在毫米尺度无法准确测试涂层材料等薄样品的收缩应力。为此,麻省大学的 Stolov 等^[51]结合悬臂挠度法和红外光谱测试技术,发展了涂层内收缩应力和聚合转化度的耦合测试装置(图 4(c)),将光聚合涂层涂覆于悬臂梁上侧,在固化过程中,因涂层和基体的相对收缩不同而在界面处产生收缩应力,进而造成悬臂梁的向上弯曲;利用激光位移传感器实时监测悬臂梁的弯曲挠度,根据梁弯曲理论便可反推出涂层的收缩应力;同时,使用反射式红外光谱监测涂层表面区域特征官能团浓度的变化,从而得到材料在聚合过程中转化度的演化,并实现收缩应力跟转化率的耦合测试。此外,华中科技大学倪名立等^[52]提出了收缩应力的光-流变学测试方法,通过测量样品在旋转流变仪上产生的法向载荷,实现对收缩应力与材料动态流变性能的耦合测试。

受启发于上述耦合测试的思想,本文作者^[53-56]搭建了集悬臂梁、近红外光谱与热电偶于一体的光聚合动态多参量耦合测试平台(图 4(d)),将样品通过聚四氟乙烯(PTFE)圆形套管固定形状,与上下两根石英棒紧密黏接(其中上石英棒与悬臂梁连接,下石英棒与固化光源连接),固化光通过下石英棒传递到样品,引发样品聚合反应,产生的收缩应力通过上石英棒传递至悬臂梁造成梁的弯曲变形,固定在梁末端的高精度位移传感器实时监测梁末端挠度。根据欧拉伯努利梁理论,样品的收缩应力可表示为

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{64\delta EI}{\pi r^2 a^2 (3l - a)}$$

式中: σ 为样品的收缩应力; F 为样品整体受力; A 为样品的截面面积; E 和 I ($I = \omega h^3/12$, ω 和 h 为悬臂梁截面尺寸)分别是梁的弹性模量和截面惯性矩; r 为样品的半径; δ 为悬臂梁末端挠度; a 为荷载到悬臂梁固定点距离; l 为悬臂的总长。

在检测梁末端挠度计算收缩应力的同时,安装于样品两侧的透射式近红外光谱仪实时收集甲基丙烯酸酯特征官能团($C=C-H$)吸收峰面积变化(如图 5 所示),材料的聚合转化度 DC 计算公式可表示为

$$DC = \left(1 - \frac{Area_{polymer}}{Area_{monomer}}\right) \times 100\%$$

式中: $Area_{monomer}$ 为聚合前官能团吸收峰面积; $Area_{polymer}$ 为聚合后官能团吸收峰面积。

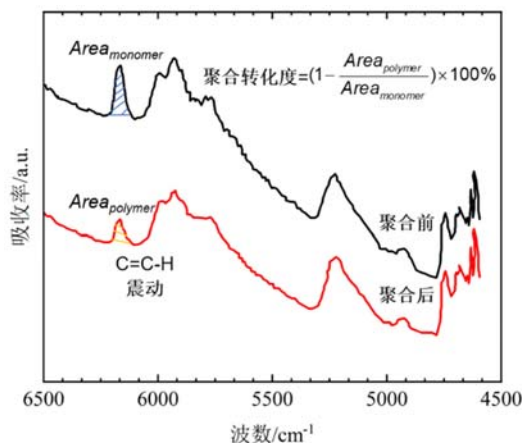


图 5 典型聚合前后材料红外光谱图

Fig. 5 NIR spectrogram of a typical material before and after polymerization

耦合测试平台除了可以实时计算收缩应力和转化度 DC 外,嵌于样品内部的微探针热电偶还能够实时测量固化过程中样品内部温度的变化。我们使用 LabVIEW 软件对测量数据同步分析处理,从而得到应力、转化度和温度随时间的变化曲线。图 6 为基于悬臂梁、近红外光谱与热电偶耦合测试平台的实物图及典型测试结果数据图。

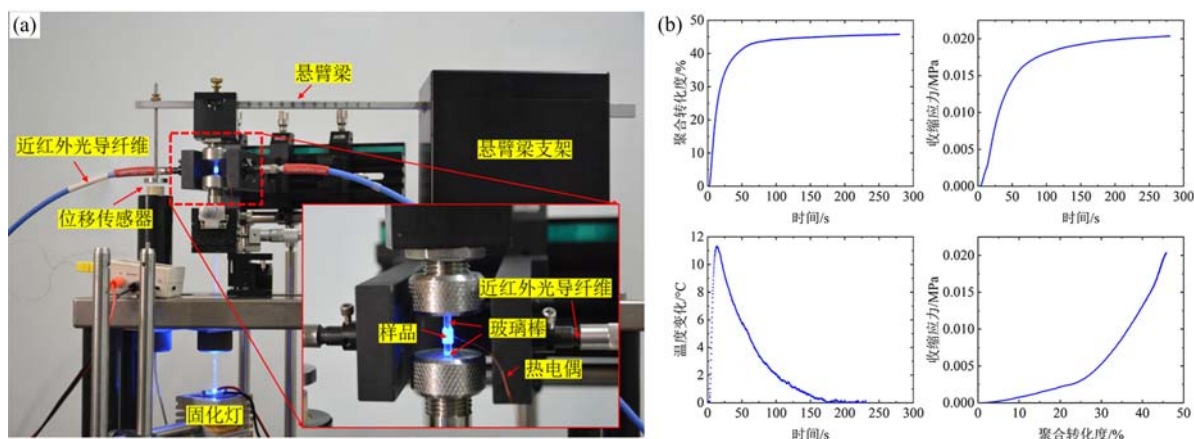


图6 基于悬臂梁、近红外光谱与热电偶耦合的测试平台:(a)设备实物图;(b)代表性测试结果

Fig. 6 Cantilever beam, NIR spectroscopy and thermocouple coupled test platform;

(a) physical view of the equipment; (b) representative test results

C因子定义为结合表面积与非结合表面积之比,许多文献以C因子的变化趋势来反映材料聚合收缩应力的发展情况,但是这些文献的结论并不一致。利用本文作者搭建的耦合测试平台,通过调整样品的直径或者高度(改变石英棒直径或者棒之间的间隙),可以测取样品的各种C因子^[55]并建立C因子与收缩应力的关系。对于直径为 $2r$,高度为 L_s 的试样,C因子(C_f)定义为样品的结合表面积与非结合表面积之比:

$$C_f = \frac{2\pi r^2}{2\pi r L_s} = \frac{r}{L_s}$$

除了C因子,仪器的柔度也是影响收缩应力测量的一个因素。通过改变悬臂梁上样本的位置,使用不同高度或者不同材料制成的梁可以实现仪器柔度的系统性变化,使其与口腔临床相似。在不同的仪器柔度条件下,我们分别测量了树脂复合材料的收缩应力^[56],实验结果验证了Fok^[57]的数学模型,即填料含量对收缩应力的影响取决于约束的柔度,在高柔度范围内,填充较少的复合材料可以产生与高填充复合材料相似的收缩应力。因此,我们的实验也验证了所搭建耦合测试平台在测试精度和功能方面的可靠性。

3 总结与展望

聚合收缩与收缩应力测试的方法研究是光聚合领域的重点,对光聚合技术在各行各业的实际应用具有非常重要的价值。本文介绍了黏接圆盘法、单轴收缩测量法、数字图像相关法和光纤布拉格光栅法等聚合收缩的测试方法以及带有反馈系统的零柔度张力测试装置、基于悬臂系统的Bioman收缩应力测试装置和涂层面内应力测试装置等,重点介绍了集悬臂梁、近红外光谱与热电偶于一体的光聚合动态多参量耦合测试平台,利用该平台可以在同一设备上实现对快速聚合过程中收缩应力、聚合动态和温度的实时耦合测试。

现有聚合收缩与收缩应力的测试方法尽管在某些方面有所突破,但是都存在各自的不足:聚合收缩的测试受周围环境因素影响大,无法测试整个固化过程的动态演变,忽略了其与转化度之间的关联;收缩应力的测试仅针对圆柱状样品,忽略了截面面积改变和应力分布不均的情况,将样品截面平均应力值作为材料的收缩应力,不能得到样品在真实应用场景下的应力变化。因此,聚合收缩与收缩应力测试方法的研究需在以下方面加强:

(1) 理论方面:基于自由基光聚合理论和黏弹性力学理论,发展光固化过程材料物化性能演变模型,预测聚合收缩与收缩应力的发展动态,优化测试方法;发展变刚度系统的理论模型,开展针对不同材料、不同工况下聚合收缩与收缩应力的测量和机理研究;发展基于真实应用场景下的材料变化模型,研

究变截面过程的应力测试与变温环境下分布不均匀的应力测试理论。

(2) 实验方面:发展聚合过程的精准温度表征,排除热变形对聚合收缩测试的影响;综合考虑材料截面面积变化以及轴向应力受温度影响分布不均的情况,设计高精度测试方案;统一测试原理和方案,考虑外界约束刚度对测试结果的影响,探究影响收缩应力的关键因素。

(3) 应用方面:统一测试条件,在同一装置上实现对聚合收缩与收缩应力的简便一体化测量,降低测试成本;研究材料在真实应用场景下的应力测量,将实验室测试研究推广至材料的实际应用中;探索主动控制收缩应力的切实可行途径,提高光聚合材料在各行各业实际应用中的服役质量和寿命。

参考文献:

- [1] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, 347(6228):1349–1352.
- [2] Zhang F, Zhu L, Li Z, et al. The recent development of vat photopolymerization: a review[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 48:102423.
- [3] Grossmann L, King B T, Reichlmaier S, et al. On-surface photopolymerization of two-dimensional polymers ordered on the mesoscale[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13(8):730–736.
- [4] Wang Z, Wang K, Huang H, et al. Bioinspired wear-resistant and ultradurable functional gradient coatings[J]. *Small*, 2018, 14(41):1802717.
- [5] 聂俊, 肖鸣, 何勇. 光固化涂料研究进展[J]. *涂料工业*, 2009, 39(12):13–16 (NIE Jun, XIAO Ming, HE Yong. Research progress in UV curing coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2009, 39(12):13–16 (in Chinese))
- [6] Shirzaei S E, Kheirkhah A, Rana D, et al. Sutureless repair of corneal injuries using naturally derived bioadhesive hydrogels[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3):eaav1281.
- [7] Regehly M, Garmshausen Y, Reuter M, et al. Xolography for linear volumetric 3D printing[J]. *Nature*, 2020, 588(7839):620–624.
- [8] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化 3D 打印技术研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(9):1–12 (LIU Yu, CHEN Zhangwei. Research progress in photopolymerization-based 3D printing technology of ceramics[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(9):1–12 (in Chinese))
- [9] Scott T F, Kowalski B A, Sullivan A C, et al. Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography[J]. *Science*, 2009, 324(5929):913–917.
- [10] Huang S, Podgórski M, Zhang X, et al. Dental restorative materials based on thiol-michael photopolymerization [J]. *Journal of Dental Research*, 2018, 97(5):530–536.
- [11] 侯振伟, 何洋, 张风华. 牙齿充填修复中光固化复合树脂的应用[J]. *粘接*, 2021, 46(5):23–26 (HOU Zhenwei, HE Yang, ZHANG Fenghua. Application of light-curing composite resin in tooth filling and repair[J]. *Bonding*, 2021, 46(5):23–26 (in Chinese))
- [12] Blasco E, Wegener M, Barner-Kowollik C. Photochemically driven polymeric network formation: synthesis and applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15):1604005.
- [13] Zhu H, Yang X, Genin G M, et al. Modeling the mechanics, kinetics, and network evolution of photopolymerized hydrogels[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2020, 142:104041.
- [14] Wu J, Zhao Z, Hamel C M, et al. Evolution of material properties during free radical photopolymerization[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018, 112:25–49.
- [15] Cramer N B, Stansbury J W, Bowman C N. Recent advances and developments in composite dental restorative materials[J]. *Journal of Dental Research*, 2011, 90(4):402–416.
- [16] Algamaiah H, Silikas N, Watts D C. Polymerization shrinkage and shrinkage stress development in ultra-rapid photo-polymerized bulk fill resin composites[J]. *Dental Materials*, 2021, 37(4):559–567.
- [17] Sun G, Wu X, Liu R. A comprehensive investigation of acrylates photopolymerization shrinkage stress from micro and macro perspectives by real time MIR-photo-rheology[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 155:106229.
- [18] Wen X, Zhang B, Wang W, et al. 3D-printed silica with nanoscale resolution[J]. *Nature Materials*, 2021, 20

- (11):1506—1511.
- [19] Opdam N J M, Van De Sande F H, Bronkhorst E, et al. Longevity of posterior composite restorations; a systematic review and meta-analysis[J]. *Journal of Dental Research*, 2014, 93(10):943—949.
- [20] Shah P K, Stansbury J W. Photopolymerization shrinkage-stress reduction in polymer-based dental restoratives by surface modification of fillers[J]. *Dental Materials*, 2021, 37(4):578—587.
- [21] 李蕴聪, 孙翔, 熊洁, 等. 新型环氧树脂聚合体积收缩率及聚合收缩应力初探[J]. *中华口腔医学杂志*, 2012, 47:200—203 (LI Yuncong, SUN Xiang, XIONG Jie, et al. Polymerization shrinkage and contraction stress of novel low shrinking dental composite resin[J]. *Chinese Journal of Stomatology*, 2012, 47:200—203 (in Chinese))
- [22] Ferracane J L, Hilton T J. Polymerization stress—is it clinically meaningful? [J]. *Dental Materials*, 2016, 32(1):1—10.
- [23] Li J, Li H, Fok S L. A mathematical analysis of shrinkage stress development in dental composite restorations during resin polymerization[J]. *Dental Materials*, 2008, 24(7):923—931.
- [24] Jiang T, He Y, Jian Y, et al. Exploration for decreasing the volume shrinkage for photopolymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4):398—403.
- [25] Davidson C L, Feilzer A J. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives[J]. *Journal of Dentistry*, 1997, 25(6):435—440.
- [26] Kim R J Y, Kim Y J, Choi N S, et al. Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites[J]. *Journal of Dentistry*, 2015, 43(4):430—439.
- [27] Boaro L C C, Gonçalves F, Guimarães T C, et al. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current low-shrinkage restorative composites[J]. *Dental Materials*, 2010, 26(12):1144—1150.
- [28] 陆睿. 光固化复合树脂聚合收缩的测试分析[J]. *当代医学*, 2013, 19(30):26—27 (LU Rui. Test analysis of polymerization shrinkage of light-cured composite resins[J]. *Contemporary Medicine*, 2013, 19(30):26—27 (in Chinese))
- [29] 章彰, 杨国标. 光固化复合树脂聚合收缩的测试研究[J]. *实验力学*, 2008, 23(1):65—70 (ZHANG Zhang, YANG Guobiao. Experimental study of polymerization shrinkage of resin composites [J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2008, 23(1):65—70. (in Chinese))
- [30] Zhao Z, Wu J, Mu X, et al. Origami by frontal photopolymerization[J]. *Science Advances*, 2017, 3(4):e1602326.
- [31] Sakaguchi R L, Wiltbank B D, Shah N C. Critical configuration analysis of four methods for measuring polymerization shrinkage strain of composites[J]. *Dental Materials*, 2004, 20(4):388—396.
- [32] Rehbein T, Lion A, Johlitz M, et al. Experimental investigation and modelling of the curing behaviour of photopolymers[J]. *Polymer Testing*, 2020, 83:106356.
- [33] Wallin T J, Simonsen L E, Pan W, et al. 3D printable tough silicone double networks [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):1—10.
- [34] Watts D C, Cash A J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development[J]. *Dental Materials*, 1991, 7(4):281—287.
- [35] Feilzer A J, De Gee A J, Davidson C L. Increased wall-to-wall curing contraction in thin bonded resin layers[J]. *Journal of Dental Research*, 1989, 68(1):48—50.
- [36] Jian Y, He Y, Jiang T, et al. Polymerization shrinkage of (meth) acrylate determined by reflective laser beam scanning[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(13):923—928.
- [37] 李斌, 杨国标. 电子散斑干涉在复合树脂固化收缩测试中的应用[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(1):133—136 (LI Bin, YANG Guobiao. Electronic speckle pattern interferometry method applied to measurement of shrinkage deformation of light-cured composite resin [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science Edition)*, 2012, 40(1):133—136 (in Chinese))
- [38] Gao B T, Lin H, Zheng G, et al. Comparison between a silorane-based composite and methacrylate-based composites: shrinkage characteristics, thermal properties, gel point and vitrification point[J]. *Dental Materials Journal*, 2012, 31(1):76—85.
- [39] Xiong J, Sun X, Li Y, et al. Polymerization shrinkage, stress, and degree of conversion in silorane-and

- dimethacrylate-based dental composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(3):1882–1888.
- [40] Li J, Fok A S L, Satterthwaite J, et al. Measurement of the full-field polymerization shrinkage and depth of cure of dental composites using digital image correlation[J]. *Dental Materials*, 2009, 25(5):582–588.
- [41] Wang Y, Woodworth L, Han B. Simultaneous measurement of effective chemical shrinkage and modulus evolutions during polymerization[J]. *Experimental Mechanics*, 2011, 51(7):1155–1169.
- [42] Romanyk D L, Yu H, Grotski M, et al. In situ measurement of dental resin-based composite volumetric shrinkage and temperature effects using in-fibre bragg grating methods[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 95:89–95.
- [43] Tao Y, Sun G, Wei Y, et al. An anti-shrinkage model of an ultraviolet-curing coating filled with hollow polyurethane acrylate microspheres[J]. *Mechanics of Materials*, 2021, 163:104091.
- [44] Wang K, Wang Z Z. An improved method for accurate measurement of material shrinkage during photopolymerization[J]. *Experimental Mechanics*, 2023, 63(1):125–138.
- [45] Leprince J G, Palin W M, Hadis M A, et al. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency[J]. *Dental Materials*, 2013, 29(2):139–156.
- [46] Bowen R L. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VI. forces developing in direct-filling materials during hardening[J]. *Journal of the American Dental Association*, 1967, 74(3):439–445.
- [47] Feilzer A J, De Gee A J, Davidson C L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration[J]. *Journal of Dental Research*, 1987, 66(11):1636–1639.
- [48] Luo S, Liu F, He J. Preparation of low shrinkage stress dental composite with synthesized dimethacrylate oligomers[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, 94:222–228.
- [49] Watts D C, Marouf A S, Al-Hindi A M. Photo-polymerization shrinkage-stress kinetics in resin-composites: methods development[J]. *Dental Materials*, 2003, 19(1):1–11.
- [50] Park H Y, Kloxin C J, Abuelyaman A S, et al. Stress relaxation via addition-fragmentation chain transfer in high T_g , high conversion methacrylate-based systems[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(14):5640–5646.
- [51] Stolov A A, Xie T, Penelle J, et al. Simultaneous measurement of polymerization kinetics and stress development in radiation-cured coatings: a new experimental approach and relationship between the degree of conversion and stress[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(19):6970–6976.
- [52] 倪名立, 彭海炎, 毕曙光, 等. 丙烯酸酯/液晶/POSS 复合体系光聚合过程中的体积收缩[J]. *高分子学报*, 2014(10):1408–1412 (NI Mingli, PENG Haiyan, BI Shuguang, et al. Photopolymerization volume shrinkage of Acrylate/Liquid Crystal/POSS syrups[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(10):1408–1412 (in Chinese))
- [53] Wang Z, Landis F A, Giuseppetti A A M, et al. Simultaneous measurement of polymerization stress and curing kinetics for photo-polymerized composites with high filler contents[J]. *Dental Materials*, 2014, 30(12):1316–1324.
- [54] 王琨, 倪克, 李蓓, 等. 光固化收缩应力和聚合动态的耦合测试研究[J]. *实验力学*, 2021, 36(3):317–324 (WANG Kun, NI Ke, LI Bei, et al. Coupling tests of shrinkage stress and polymerization kinetics during photopolymerization[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2021, 36(3):317–324 (in Chinese))
- [55] Wang Z, Chiang M Y M. Correlation between polymerization shrinkage stress and C-factor depends upon cavity compliance[J]. *Dental Materials*, 2016, 32(3):343–352.
- [56] Wang Z, Chiang M Y M. System compliance dictates the effect of composite filler content on polymerization shrinkage stress[J]. *Dental Materials*, 2016, 32(4):551–560.
- [57] Fok A S L. Shrinkage stress development in dental composites—an analytical treatment[J]. *Dental Materials*, 2013, 29(11):1108–1115.

Review: recent progress in the testing methods for polymerization shrinkage and shrinkage stress

YAO Jiaqi, WANG Kun, WANG Zhengzhi

(Department of Mechanics, School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

Abstract: Photopolymerization is a common technique to solidify and process material. It has been widely used in industrial applications due to its advantages of rapid response, economy, and environmental friendliness. In practice, polymerization shrinkage is influenced by external constraints, resulting in considerable residual stress at the material/matrix interface, which seriously affects the performance of the material. Therefore, accurate measurement of the polymerization shrinkage and shrinkage stress is critical to improving the service quality and lifetime of photopolymerized materials. This review describes the mechanism of polymerization shrinkage and shrinkage stress and presents domestic and international methods for measuring polymerization shrinkage and shrinkage stress in detail. A dynamic multiparameter coupled test platform integrated with the cantilever beam/NIR spectroscopy/thermocouple for photopolymerization is introduced emphatically, which can realize a simple and unified measurement of polymerization shrinkage, shrinkage stress, and temperature. Finally, an outlook on improved testing methods for polymerization shrinkage and shrinkage stress is provided and gives guidance for relevant theoretical studies and experimental design.

Keywords: photopolymerization; polymerization shrinkage; shrinkage stress; testing methods